


0.1598 g Sbst.: 0.2443 g AgCl. — 0.1168 g Sbst.: 15.9 ccm N (18.5°, 730 mm).

$C_7H_4N_2Cl_2$. Ber. Cl 37.96, N 14.97.

Gef. » 37.94, » 15.03.

Das Verhalten des Dichlorindazols ist demjenigen des früher ¹⁾ beschriebenen Dibromindazols, $C_6H_2Br_2$ , so ähnlich, dass

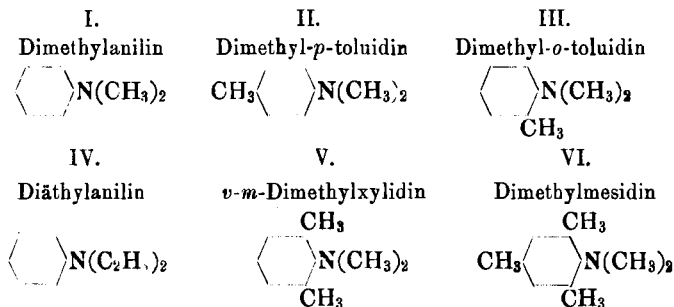
beiden Körpern wahrscheinlich analoge Strukturformeln zuzuweisen sind. Der nur schwach ausgeprägte Säurecharakter des Dichlorindazols beweist — in Verbindung mit seiner grossen Beständigkeit —, dass keines der zwei Chloratome dem Pyrazolkern angehört. *Pz*-Halogenindazole lösen sich schon in verdünnten, kalten Aetzlaugen auf ²⁾.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums. — December 1901.

681. Eug. Bamberger und Leo Rudolf: Ueber den Einfluss gewisser Substituenten auf die Oxydation tertiärer Arylamine zu Amin-oxyden.

(Eingegangen am 14. November 1906.)

Dimethylanilin lässt sich bekanntlich durch Sulfomonopersäure in ganz kurzer Zeit mit fast theoretischer Ausbeute (97 pCt.) in Dimethylanilinoxid umwandeln ³⁾. Es war auffallend, dass dieser Oxydationsprocess durch gewisse Substituenten erheblich verlangsamt ⁴⁾ oder sogar, wie wir neuerdings feststellten, vollständig verhindert wird. Zur Aufklärung der einschlägigen, offenbar in das Kapitel der »antireactiven Substituentenwirkungen« gehörigen Verhältnisse haben wir:



¹⁾ Bamberger, diese Berichte **32**, 1788 [1899].

²⁾ *ibid.* 1786 und Ann. d. Chem. **305**, 358.

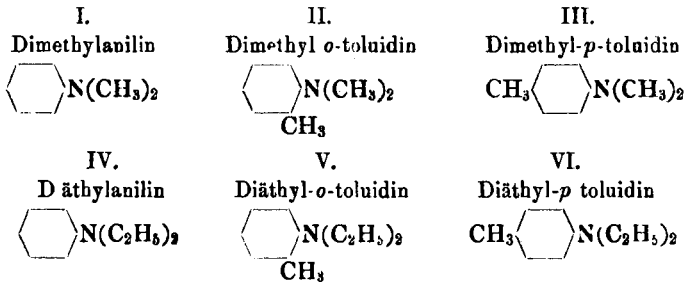
³⁾ Diese Berichte **35**, 1082 [1902]. ⁴⁾ *ibid.* **32**, 352 und 354 [1899].

unter gleichen Umständen der Einwirkung von Caro's Reagens unterworfen und aus je 10 g¹⁾ der genannten Basen folgende Mengen Aminoxyd erhalten:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
11.1	10.9	7.16	6.98	0	0 g

Trotz der Ungenauigkeit der Versuchsanordnung und der Ausbentebestimmung lässt sich deutlich erkennen, dass die Oxydirbarkeit der Dimethylaminogruppe durch zwei *o*-ständige Methylene (V und VI) gänzlich aufgehoben und durch eines²⁾ (III) sehr erheblich herabgesetzt wird.

Obige Zahlenverhältnisse deuteten zugleich wesentliche Unterschiede in der Oxydationsfähigkeit des Dimethyl- und des Diäthylaminoradicals (I und IV) an; wir haben daher in einer zweiten Versuchsreihe, in welcher der active Sauerstoff in verdünnterer Lösung zur Wirkung kam,



vergleichsweise mit Sulfomonopersäure behandelt und in der That festgestellt, dass die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme erheblich grösser ist, wenn das tertiäre Stickstoffatom mit Methyl-, als wenn es mit Aethyl-Gruppen verbunden ist. Von je 10 g¹⁾ der aufgeführten Basen entzogen sich folgende Mengen der Oxidation:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
0.00	6.35	0.3	6.43	8.84	6.18 g

Diese zweite Zahlenreihe bestätigt zugleich das Ergebniss der ersten, in Bezug auf den antireactiven Charakter orthoständiger Methylgruppen. Um letzteren noch sicherer zu erkennen, haben wir in

¹⁾ Es wäre rationeller gewesen, äquimolekulare Mengen zu vergleichen, doch tritt das im Text erörterte Ergebniss auch bei unserer Versuchsanordnung klar genug hervor.

²⁾ Antireactive Wirkungen eines orthoständigen Substituenten sind schon von V. Meyer (diese Berichte 28, 1265 und 3200 [1895]) und von E. Fischer und Windaus (diese Berichte 33, 348 [1900]) beobachtet worden. Weiteres über antireactive Wirkungen gewisser Substituenten siehe Bamberger und Brady, diese Berichte 33, 273 [1900]; ferner Ann. d. Chem. 316, 257 u. 292.

einem dritten Versuch ortho- und para-methylirtes Diäthylanilin unter gleichen Bedingungen mit Sulfo-monopersäure behandelt und gefunden, dass sich von ersterem 8.7 g, von letzterem 5.8 g der Oxydation entzogen.

Am prägnantesten zeigt sich der Einfluss der Substituenten beim Vergleich von Dimethylanilin mit Dimethylmesidin oder vicinalem *m* Dimethylxylylidin; Dimethylanilin liefert nahezu 100 pCt. der berechneten Menge Dimethylanilinoxid, die beiden orthodimethylirten Homologen geben überhaupt kein Aminoxid. Den letzteren am nächsten steht Diäthyl-*o*-toluidin in welchem die Summe zweier hemmenden Einflüsse zur Wirkung kommt, der des orthoständigen Methyls und der der beiden mit dem Stickstoffatom verbundenen Aethylgruppen.

Der Oxydationsbetrag ist übrigens in hohem Grade von der Concentration des activen Sauerstoffs, von der Temperatur und von der Versuchsdauer abhängig. Die Basen I bis IV wurden beispielsweise sämmtlich fast vollständig oxydirt, als das Caro'sche Reagens (von der in der ersten Versuchsreihe angegebenen Concentration) nicht anderthalb, sondern zweieinhalb Stunden bei 0° auf sie einwirkte. Gesetzmässigkeiten können daher nur dann aus vergleichenden Versuchen entnommen werden, wenn die bei Oxydation der einzelnen Basen gewählten Bedingungen genau unter einander übereinstimmen.

Versuch I.

Vergleichende Oxydation von Dimethylanilin (I), Dimethyl-p-toluidin (II), Dimethyl-o-toluidin (III) und Diäthylanilin (IV)

Benutzt wurde eine fast neutrale (ganz schwach saure) Sulfo-monopersäurelösung, welche im cem 0.0092 g activen Sauerstoff enthält; auf je 10 g Base kamen 1.5 Atome Sauerstoff zur Anwendung.

	I	II	III	IV
Caro'sche Lösung in cem	220	200	200	180
Löst sich beim Schütteln in (etwa) Minuten . . .	5	6	7	10
Farbe	grasgrün	hellgelb	hellrothbraun	hellrothbraun

Nachdem die Lösungen in einem mit Wasser von 0° gefüllten Bottich anderthalb Stunden im Eisschrank gestanden hatten, wurden sie gleichzeitig mit einem beträchtlichen Ueberschuss 33-procentiger Natronlauge versetzt und 2½ Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. I und II waren klar, III und IV mit Oeltropfen durchsetzt. Nach der angegebenen Zeit wurden alle vier ausgeäthert und dadurch unveränderte Basen, sowie etwaige Nitrokörper entfernt. Die Extractrückstände betragen:

I.	II.	III.	IV.
0.15	0.15	3.6	3.2 g

und waren fast vollständig in verdünnter Salzsäure löslich, bestanden also aus unoxydirten Aminen, mit Ausnahme von I, in welchem viel Nitrobenzol anwesend zu sein schien.

Die alkalischen Lösungen wurden alsdann bei Gegenwart von je 50 g Zinkstaub zwei Stunden unter Rückfluss gekocht und die aus den Aminoxyden auf diese Weise regenerirten Tertiärbasen mit Dampf abgeblasen, ausgeäthert, getrocknet und gewogen:

I.	II.	III.	IV.
9.8	9.8	6.4	6.3 g.

In einem besonderen Versuch wurden die Aminoxyde in Form der Pikrate isolirt und identificirt¹⁾.

Versuch II.

Vergleichende Oxydation von Dimethylanilin (I), Dimethyl-o-toluidin (II), Dimethyl-p-toluidin (III), Diäthylanilin (IV), Diäthyl-o-toluidin (V), Diäthyl-p-toluidin (VI).

Zur Oxydation diente eine schwach saure²⁾ Sulfomonopersäurelösung, welche in 1 ccm 0.0073 g activen Sauerstoff enthielt; je 10 g der Basen wurden bei 0° mit 1.5 Atomen Sauerstoff geschüttelt und zwar:

I mit 271 ccm	. . .	1.98 g Sauerstoff.
II und III » 244 »	. . .	1.77 » »
IV » 221 »	. . .	1.61 » »
V und VI » 200 »	. . .	1.47 » »

Die Basen lösten sich vollständig in der Reihenfolge I und III, dann II, später IV und VI, zuletzt V auf und zwar mit folgenden Farben:

I. grasgrün,	wurde beim Stehen	hellgelb, fast farblos,
II. grünlichgelb,	»	hell rothbraun,
III. hellgelb,	»	fast farblos,
IV. rothbraun,	»	hell bräunlichgelb.
V. gelbgrün,	»	hell rothbraun,
VI. hellgelb,	»	fast farblos.

Nach 1³/₄-stündigem Stehen im Eissebrank wurden die Lösungen mit 33-procentiger Natronlauge stark alkalisirt, wieder zwei Stunden sich selbst überlassen und dann ausgeäthert. Die Aetherrückstände betragen:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
0.05	6.5	0.4	6.5	9	6.3 g

und bestanden fast vollständig aus den unveränderten Basen³⁾; nur I (0.05 g) enthielt kaum Dimethylanilin und schien im wesentlichen Nitrobenzol zu sein;

¹⁾ Diese Berichte 32, 352—354 [1899].

²⁾ Mit 50.0 ccm Pottaschelösung (1:1), statt mit 630 ccm abgestumpft.

³⁾ s. die Zahlen unter I—VI, S. 4286.

in III befand sich etwa 0.1 g Nichtbasisches (Nitrotoluol?). Die Trennung der basischen und nichtbasischen Bestandtheile erfolgte mit einem grossen Ueberschuss doppeltnormaler Schwefelsäure und Aether.

Die die Aminoxyde enthaltenden Flüssigkeiten wurden vom gelösten Aether befreit und nach Zugabe von je 50 g Zinkstaub eine Stunde unter Rückflusskühlung gekocht. Die Menge der mit Wasserdampf abgeblasenen und den Destillaten durch Aether entzogenen Aminbasen betrug:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
9.4	2.9	9.3	2.8	0.4	3.1 g.

Besonders bemerkenswerth ist die geringe Oxydirbarkeit des Diäthyl-*o*-toluidins (V), in welchem sich die hemmenden Einflüsse der am Stickstoffatom befindlichen Aethylgruppen und der orthoständigen Methylgruppe wechselseitig unterstützen. Die Beträge dieser Einflüsse scheinen nach beiden Versuchsreihen nicht erheblich von einander abzuweichen. (Erste Versuchsreihe: III und IV; zweite Versuchsreihe: II und IV.)

Versuch III.

Vergleichende Oxydation von Diäthyl o-toluidin (I) und Diäthyl p-toluidin (II).

Je 10 g wurden mit je 233 ccm fast neutraler¹⁾ Caro'scher Lösung (1 ccm = 0.0063 g activem Sauerstoff) eine viertel Stunde bei 0° geschüttelt und darauf 4¹/₄ Stunde im Eisschrank stehen gelassen. Dann wurden beide Lösungen gleichzeitig alkalisiert und nach weiteren zwei Stunden erschöpfend aus-äthert. Der Aetherrückstand von I betrug 8.9 g, der von II 5.9 g; von ersterem waren etwa 0.25 g, von letzterem 0.08 g nichtbasischer Natur. Mithin hatten sich von der *o*-Verbindung ungefähr 8.7 g, von der *p*-Verbindung 5.8 g der Oxydation entzogen.

Die wässrig-alkalischen Lösungen wurden durch Erhitzen mit je 50 g Zinkstaub reducirt und die aus den Aminoxyden regenerirten Diäthyltoluidine mit Dampf abgeblasen, ausgeäthert und gewogen. Von der *o*-methylirten Base wiedererhalten 0.2 g, von der *p*-methylirten 3.2 g. Aus 10 g *o*- bzw. *p*-Diäthyl-toluidin sind also 0.22 g bzw. 3.45 g des betreffenden Aminoxyds erzeugt worden.

Dimethyl-mesidin, $C_6H_2(CH_3)_3.N(CH_3)_2$.

53 g „reines“, von der Direction der Höchster Farbwerke freundlichst zur Verfügung gestelltes Mesidin wurden innerhalb 15 Minuten in 125 g auf 150° erhitztes Dimethylsulfat eintropfen gelassen und dann noch 20 Minuten

¹⁾ Zur Neutralisation wurden statt 360 ccm nur 320 ccm Pottaschelösung verbraucht.

auf dieser Temperatur erhalten. Nach der angegebenen Zeit wurde die rothbraune Lösung unter Eiskühlung alkalisiert und erschöpfend ausgeäthert. Der Extract hinterliess ein aus zwei Schichten bestehendes Oel, von welchen die untere ein (methylschwefelsaures) Salz war, denn sie löste sich leicht in Wasser und schied auf Zusatz von Natronlauge eine ölige Base ab. Das Salz wurde daher nochmals mit Lauge behandelt und diese Operation so oft wiederholt, bis alles Methylsulfat zersetzt war. Auf diese Weise wurden 62 g einer rothbraunen, leicht beweglichen Flüssigkeit erhalten — ein Gemisch von Monomethyl- und Dimethylmesidin. Zum Zwecke der Zerlegung wurde sie zwei Stunden der Einwirkung von 70 g Essigsäureanhydrid überlassen und, nachdem der Ueberschuss des Acetylrungsmittels durch kaltes Wasser zerstört und überschüssige Aetzlauge hinzugefügt war, mit Aether ausgeschüttelt. Dem Extract liess sich das Dimethylmesidin mit verdünnter Salzsäure entziehen. Die aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Base wog 42 g und war rein, denn sie ging, unter einem Druck von 12 mm destillirt, vom ersten bis zum letzten Tropfen bei $93.5 - 94^{\circ}$ (Oelbad 120°) als wasserhelles, leichtbewegliches, angenehm (nicht basisch) riechendes Oel über und zeigte den der Formel $C_{11}H_{17}N$ entsprechenden Stickstoffgehalt.

0.1270 g Sbst.: 10.5 ccm N (22.5° , 717 mm.)

Ber. N 8.59. Gef. N 8.72.

Siedepunkt des Dimethylmesidins bei 716 mm $213.3 - 213.5^{\circ}$ (Hofmann¹⁾ $213 - 214^{\circ}$; Dichte $_{40}^{20.5^{\circ}} = 0.905^{\circ}$ (Hofmann 0.9076).

In der vom salzsauren Dimethylmesidin abgetrennten ätherischen Schicht befanden sich 10 g des bisher unbekanntes *Acetylmonomethylmesidins* $C_8H_9(CH_3)_3 \cdot N(CH_3)(COCH_3)$. Es hinterblieb nach Entfernung des Aethers als schwach gelbliches, sehr rasch zu glasglänzenden, langstrahligen Prismen erstarrendes Oel. Es schmilzt bei $51 - 51.5^{\circ}$, einige Grade vorher erweichend, und löst sich in den üblichen organischen Mitteln schon bei Zimmerperatur leicht auf — auch in Petroläther, aus dem es bei hinreichender Concentration und Abkühlung in schönen, farblosen Nadeln auskrystallisirt. Sdp. $150 - 150.5^{\circ}$ bei 13 mm Druck.

0.1250 g Sbst.: 0.3447 g CO_2 , 0.1017 g H_2O . — 0.1232 g Sbst.: 8.6 ccm N (24° , 724 mm).

$C_{12}H_{17}NO$. Ber. C 75.39, H 8.90, N 7.33.

Gef. » 75.21, » 9.04, » 7.43.

Dimethylmesidin und Sulfomonopersäure.

Zu 1040 ccm einer schwach sauren²⁾ Sulfomonopersäurelösung, welche 0.0098 g activen Sauerstoff im ccm enthielt, wurden 52 g Di-

¹⁾ Diese Berichte 5, 718 [1871]. Bei allen unseren Siedepunktbestimmungen befand sich der ganze Quecksilberfaden im Dampf.

²⁾ Aus 135 g Schwefelsäure, 120 g Kaliumpersulfat, 300 g Eis und 210 ccm Pottaschelösung (1:1) bereitet. Zur vollständigen Neutralisation wären 245 ccm Kaliumcarbonatlösung erforderlich gewesen. Auch bei Anwendung neutralisirter Sulfomonopersäurelösung wird kein Aminoxyd erhalten.

methylmesidin portionenweise hinzugefügt. Nach zweistündigem Stehen im Eisschrank wurden die inzwischen abgeschiedenen weissen, flimmernden Nadelchen filtrirt und mit Natronlauge zerlegt. Die in bekannter Weise mittels Aether isolirte Base im Gewicht von 10.7 g ging fast vollständig innerhalb 90.8—92.5° bei 10.5 mm Druck (Bad 118°) über und erwies sich dadurch sowie durch die folgende Analyse als unverändertes Dimethylmesidin.

0.1467 g Sbst.: 0.4352 g CO₂, 0.1389 g H₂O. — 0.1070 g Sbst.: 8.6 ccm N (21°, 724 mm).

C₁₁H₁₇N. Ber. C 80.98, H 10.43, N 8.59.

Gef. » 80.91, » 10.52, » 8.69.

Weitere 40.5 g des Letzteren liessen sich aus dem Filtrat der erwähnten Nadeln isoliren; im ganzen sind also aus 52 g Ausgangsmaterial 51.2 g zurückgewonnen worden. Andeutungen für die Entstehung eines Dimethylmesidinoxids wurden nicht bemerkt.

Das zurückgewonnene Dimethylmesidin war im Gegensatz zum ursprünglichen ganz schwach gelb gefärbt, enthielt also wohl geringe (weder analytisch, noch ebullioskopisch nachweisbare) Beimengungen; seine Dichte ($^{21}_{40}$) betrug 0.9076.

ν-m-Dimethyl-xylidin, C₆H₃(CH₃)¹.N(CH₃)₂.(CH₃)²,³

ist von Friedländer¹⁾ durch 5-stündiges Erhitzen von Xylidin, Jodmethyl und concentrirter Natronlauge im Rohr auf 150° dargestellt worden. Zweckmässiger ist das Ullmann'sche²⁾ Dimethylsulfat-Verfahren:

In 180 g auf 150° erhitztes Dimethylsulfat wurden 57 g *ν-m*-Xylidin innerhalb 15 Minuten in solchem Tempo eingetropft, dass die Temperatur ohne äussere Wärmezufuhr auf der ursprünglichen Höhe blieb. Nachdem die Lösung alsdann noch weitere 20 Minuten bei 150° belassen war, wurde sie abgekühlt, alkalisirt und erschöpfend ausgeäthert. Der Aetherrückstand enthielt neben einem basischen Oel F ziemlich viel weisse Krystalle eines methylschwefelsauren Salzes, welche abgesaugt, in Wasser gelöst und durch Alkalisiren und Ausäthern auf die entsprechende Base verarbeitet wurden. Letztere vereinigte man mit F, um beide gemeinsam einer zweistündigen Behandlung mit siedendem Essigsäureanhydrid zu unterwerfen. Nachdem der Ueberschuss des letzteren durch längere Berührung mit kaltem Wasser zerstört war, wurde alkalisirt, ausgeäthert und die Basen dem Extract durch oft wiederholtes Ausschütteln mit doppeltnormaler Säure entzogen. Im Aether verblieben 13.5 g eines hellgelben, sehr rasch zu langen, farblosen, bei 86—88° schmelzenden Nadeln erstarrenden Oeles. Es ist das bereits von Fried-

1) Monatsh. für Chem. 19, 644 [1898].

2) Ann. d. Chem. 327, 104 [1903].

länder¹⁾ beschriebene *Acet-methylxylydin*. Aus heissem Benzol umkrystallisiert, schmolz es constant bei 92–93° (Friedländer 94–95°). Wasser löst es in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte schwer auf.

0.1380 g Sbst.: 0.3765 g CO₂, 0.1035 g H₂O. — 0.1106 g Sbst.: 8.1 ccm N (20.5°, 726 mm).

C₁₁H₁₅NO. Ber. C 74.57, H 8.47, N 7.91.

Gef. » 74.41, » 8.31, » 7.96.

Die aus der salzsauren Lösung in bekannter Weise isolirten Basen (40 g Oel) liessen sich durch fractionirte Destillation bei 11 mm Druck in folgende Antheile zerlegen:

I. Schmp. 76.8–77.2° (24 g) II. 77.2–150° (1.5 g) III. 150–200° (11.2 g).

Die letzte Fraction — ein honiggelbes, syrupartiges, im Kältegemisch erstarrendes Oel — ist bisher noch nicht untersucht worden. Der mittlere Antheil erstarrte fast vollständig und liess sich durch Krystallisation aus wenig heissem Benzol leicht reinigen. Sein Schmp. 92–93°, sowie die übrigen Eigenschaften zeigten, dass das bereits erwähnte Acetmethylxylydin vorlag, welches mithin der ätherischen Lösung durch verdünnte Salzsäure in nicht ganz unbedeutendem Maasse entzogen war.

Die erste Fraction stellt reines Dimethylxylydin dar. Es ist ein farbloses, wasserhelles, angenehm riechendes Oel vom Vol.-Gewicht ($\frac{20.5^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.912$) (Hofmann 09293). Sdp. bei 716 mm Druck 192.5–192.8° (Hofmann²⁾) ohne Druckangabe 196°, Friedländer 195–196°; bei 11 mm 76.8–77.2°, bei 13 mm 80.8–81.5°.

0.1563 g Sbst.: 0.4636 g CO₂, 0.1410 g H₂O. — 0.1246 g Sbst.: 11 ccm N (22°, 722 mm).

C₁₀H₁₅N. Ber. C 80.54, H 10.07, N 9.39.

Gef. » 80.31, » 10.04, » 9.47.

Die Angabe Friedländer's³⁾, dass die Base nicht mit salpetriger Säure reagirt, fanden wir nicht bestätigt.

v-m-Dimethylxylydin und Sulfomonopersäure.

15 g Base wurden 6 Stunden lang mit 280 ccm schwach saurer Caro'scher Lösung (1.5 Atome Sauerstoff) durchgeschüttelt; weitere Verarbeitung wie oben beim Dimethylmesidin. Zurückgewonnen 14.4 g Dimethylxylydin, von welchem 13 g scharf bei 76.8–77.2° (11 mm Druck) siedeten.

0.1295 g Sbst.: 0.3816 g CO₂, 0.1150 g H₂O. — 0.12 g Sbst.: 10.6 ccm N (22°, 727 mm).

C₁₀H₁₅N. Ber. C 80.54, H 10.07, N 9.39.

Gef. » 80.36, » 9.87, » 9.54.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 19, 642. ²⁾ Diese Berichte 5, 712 [1872]

³⁾ Monatsh. für Chem. 19, 644 [1898].

Auch in diesem Falle war die wiedergewonnene Base im Gegensatz zur ursprünglichen schwach gelb gefärbt. $D. \left(\frac{21.20}{40} \right) = 0.914$.

Andeutungen für die Bildung eines Aminoxyds fanden sich nicht vor.

Zürich, Analyt.-chem. Labor. d. Eidgen. Polytechn., März 1904.

682. Oskar Baudisch: Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Dimethyl- und *p*-Diäthyl-Amino-benzoësäure.

(Eingegangen am 15. November 1906.)

Das Verhalten von salpetriger Säure gegen *p*-Dimethylamino-benzoësäure wurde bereits von E. Bischoff¹⁾ untersucht, jedoch stellte mir Hr. Professor Bamberger die Aufgabe, diese Arbeit zu wiederholen, da die von demselben Verfasser zu gleicher Zeit ausgeführte Arbeit »Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Michler'sches Keton« später von Herzberg und Polonovsky wiederholt und als vollständig unrichtig erkannt wurde. Es stellte sich auch bald heraus, dass die oben erwähnte Arbeit ebenfalls vollständig unrichtige Daten aufweist.

E Bischoff schreibt über die Nitrosirung Folgendes: »Die Säure wurde in concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Nitrit versetzt. Auf Zusatz von Soda fällt aus der salzsauren Lösung in gelben Flocken eine neue Verbindung aus, die basische und schwach saure Eigenschaften hat. Sie bildet, aus warmem Alkohol krystallisirt, schöne, gelbe Blättchen vom Schmp. 224°, ist in Benzol, Chloroform, Ligroïn und warmem Alkohol gut löslich, weniger dagegen in Aether.«

Die so erhaltene neue Verbindung bezeichnet Bischoff als Nitroso-*p*-dimethylaminobenzoësäure, $N(CH_3)_2.C_6H_3(NO).COOH$, die durch Zinnchlorür und Salzsäure zu Dimethylaminobenzoësäure reducirt wird. Ich wiederholte den Versuch und fand, dass sich auch ohne Zusatz von Soda, unter Ausstossung rothbrauner Dämpfe ein gelber Niederschlag abschied. Dieser Niederschlag wurde mit verdünnter Natronlauge in *p*-Nitrodimethylanilin und einen gelben Körper zerlegt und dieser bis zu constantem Schmelzpunkt umkrystallisirt. Man erhielt schöne, gelbe Kryställchen (aus Alkohol bis 1 cm lange gelbe Prismen), die die Liebermann'sche Reaction gaben und als »Nitrosamin« bezeichnet, als einheitlicher Körper angesehen und analysirt wurden.

¹⁾ Diese Berichte 22, 342 [1889].